

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-335509

(43)Date of publication of application : 07.12.1999

(51)Int.Cl.

C08L 43/04
C08L 83/10
C08L101/00
C09D201/00

(21)Application number : 10-158327

(71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 22.05.1998

(72)Inventor : TSUDA TAKASHI
HASEGAWA MITSUTAKA
OMURA TAKUYA
YAMAMURA TAKENAO

(54) WATER BORNE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a water borne compsn. with an excellent storing stability and coating hardness, and furnishing the coating further with an excellent water resistance, water repellency, stain resistance, flexibility and adhesion to a substrate.

SOLUTION: This compsn. is prepd. by dissolving or dispersing, into an aq. dispersion of a polymer, a silicone copolymer comprising, as monomeric units, an alkoxysilyl group-containing radically polymerizable monomer, a carboxyl group-containing radically polymerizable monomer, a silicone macromonomer having one or two vinyl polymerizable groups at one or both of molecular terminals, and optionally a radically polymerizable monomer copolymerizable with any of the above monomers wherein by a part or the whole of the carboxyl group in the copolymer is neutralized.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]In aqueous dispersion of a polymer, (A) (B) alkoxy-silyl-groups content radical polymerization nature monomer, It is a copolymer which makes the monomer concerned and a copolymerizable radical polymerization nature monomer a carboxyl group content radical polymerization nature monomer, a piece end, or both ends with a composition monomeric unit [a silicone macro monomer and if needed] of having a vinyl polymerization nature group, An aqueous composition which a silicone copolymer in which it comes to neutralize a part or all of a carboxyl group of the copolymer concerned dissolves or distributes.

[Claim 2]An ingredient (A) Acrylic ester (meta), The aqueous composition according to claim 1

which is the aqueous dispersion of an acrylic silicon copolymer produced by carrying out micro suspension polymerization of these monomers and the copolymerizable radical polymerization nature monomer in an aqueous medium an alkoxy-silyl-groups content radical polymerization nature monomer and if needed (meta).

[Claim 3]An ingredient a content ratio of an alkoxy-silyl-groups content radical polymerization nature monomeric unit (B) 2 to 40 % of the weight, A content ratio of a carboxyl group content radical polymerization nature monomeric unit 2 to 30 % of the weight, An aqueous composition given in either claim 1 which is a silicone copolymer which makes a content ratio of 2 to 50 % of the weight, and a copolymerizable radical polymerization nature monomeric unit 0 to 60 % of the weight for a content ratio of a silicone macro monomer unit which has a vinyl polymerization nature group in a piece end or both ends, or claim 2.

[Claim 4](A) The aqueous composition according to any one of claims 1 to 3 whose silicone copolymer of the (B) ingredient a polymer of the (A) ingredient is 70 - 99 weight section on the basis of the total quantity of a polymer of an ingredient, and a silicone copolymer of the (B) ingredient, and is 30 - 1 weight section.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the aqueous composition which can improve the water resisting property in the aqueous dispersion of a polymer, especially the aqueous dispersion of an acrylic silicon copolymer which has the alkoxy silyl groups and/or the silanol group of cross-linking in a chain (meta), water repellence, drying property, a mold-release characteristic, resistance to contamination, etc. the coat formed from the constituent of this invention -- silicone -- excelling in a water resisting property, water repellence, drying property, resistance to contamination, etc., since it has a rich paint film surface -- a paint, a coating agent, the binder for fiber nonwoven fabrics, and rust-proofer equal width -- it can use for a large use and the object for prizes may be carried out by these technical fields.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, the hardenability copolymer which has a hydrolytic silyl group represented by alkoxy silyl groups is used widely by uses, such as adhesives, a sealing material, a paint, and a coating agent. However, in these use fields, in order to avoid the hazardous property and the environmental pollution by vaporization of an organic solvent to a human body, the material of the drainage system which does not use an organic solvent is called for, and examination of the versatility of the formation of an aqueous emulsion is made also about the hardenability copolymer which has alkoxy silyl groups. However, since the hardenability copolymer which has alkoxy silyl groups is provided with the character to construct a bridge while the alkoxy silyl groups hydrolyzes, it is not easy to obtain in the state of a stable aqueous emulsion.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention persons use as an aqueous emulsion the monomer containing an oil-soluble initiator as what solves the above-mentioned problem, The method of supplying to underwater [which heated this], and the hardenability copolymer obtained using what is called micro suspension polymerization have found out excelling in stability and cross-linking (JP,7-149840,A). However, the coat formed from the hardenability copolymer concerned had a case where adhesion [as opposed to a water resisting property, water repellence, resistance to contamination, flexibility, and a substrate in the coat] ran short by operation of the alkoxy silyl groups which has ordinary temperature cross-linking although it has the physical properties which were excellent in hardness being high etc. This invention persons are excellent in storage stability and the hardness of a coat, and also in order that the coat might find out further the aqueous composition which is excellent in a water resisting property, water repellence, resistance to contamination, flexibility, and the adhesion over a substrate, they inquired wholeheartedly.

[0004]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating various researches, in order to solve an aforementioned problem, this invention persons found out that a constituent which blended with aqueous dispersion of a polymer a specific water-soluble or water-dispersion copolymer manufactured from a silicone macro monomer could solve an aforementioned problem, and completed this invention. Hereafter, this invention is explained in detail. In this specification, an acrylic polymer or an methacrylic system polymer is called acrylic (meta) polymer, An acrylic silicon copolymer or an methacrylic silicon copolymer is called acrylic (meta) silicon copolymer, acrylic ester or methacrylic acid ester is called acrylic ester (meta), and acrylic acid or methacrylic acid is called acrylic acid (meta).

[0005]

[Embodiment of the Invention] O The aqueous dispersion of the polymer which is the (A) ingredient of aqueous dispersion this invention of a polymer, the acrylic polymer which it is usable in various things, and an acrylic (meta-) polymer, a fluorine system polymer, a vinyl acetate system polymer, an epoxy system polymer, etc. are mentioned as a polymer, and is a polymer of acrylic ester (meta-) (meta-) — it is desirable.

[0006] (Meta) As acrylic ester, methyl acrylate (meta), (Meta) Ethyl acrylate, acrylic acid (meta) n-butyl, acrylic acid (meta) cyclohexyl, (Meta) Alkyl acrylate, such as 2-ethylhexyl acrylate, acrylic acid (meta) lauryl, and (meta) acrylic acid stearyl (meta), (Meta) Acrylic acid (meta) hydroxyalkyl, such as acrylic acid 2-hydroxyethyl and (meta) 2-hydroxypropyl acrylate, (Meta) Acrylic acid perfluoroalkyl, glycidyl (meta) acrylate, polyalkylene glycol mono- (meta) acrylate, polycaprolactone mono- (meta) acrylate, and (meta) acrylic acid N and N-diethylaminoethyl etc. are mentioned.

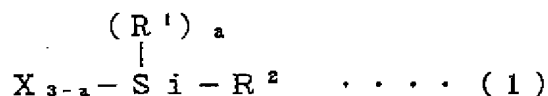
[0007] The acrylic acid hydroxyalkyl in which the alkyl acrylate in which a carbon number has an alkyl group of 1-8 (meta), and a carbon number have an alkylene group of 2-3 in that it excels in the film properties of the polymer obtained also in these (meta) acrylic ester (meta) is preferred.

[0008] (Meta) The still more desirable thing also in the aqueous dispersion of an acrylic polymer, (Meta) It is the aqueous dispersion of the acrylic silicon copolymer produced by polymerizing in an aqueous medium in these monomers and a copolymerizable radical polymerization nature monomer acrylic ester, an alkoxy-silyl-groups content radical polymerization nature monomer, and if needed (meta). (Meta) According to the acrylic silicon copolymer, by the alkoxy silyl groups, it has cross-linking in a coat and a coat is excellent in physical properties, like hardness is high.

[0009] (Meta) As an alkoxy-silyl-groups content radical polymerization nature monomer (henceforth a silyl system monomer) which constitutes an acrylic silicon copolymer, the compound shown with a following formula (1) is mentioned.

[0010]

[Formula 1]



[0011](An alkoxy group or a halogen atom, and a of the hydrocarbon group of the monovalence which is chosen from the alkyl group, aryl group, and aralkyl group of the carbon numbers 1-10 as for R^1 , and R^2 are the integers to 0-2 a radical polymerization nature group and X among a formula.) when X and R^1 which are combined with Si are two or more pieces, respectively, they may be bases which are different even if it is the same basis.

In R^1 , a phenyl group etc. are mentioned as an aryl group and benzyl etc. are mentioned as an aralkyl group. As R^1 , an alkyl group of the carbon numbers 1-10 is preferred. as a radical polymerization nature group of R^2 , an ethylene nature unsaturation group is preferred and a high functional group of radical polymerization nature, such as an acrylyl group (meta-), a styryl group, a vinyl ester group, and a vinyl ether group, is more preferred. In X, as an alkoxy group, a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, a butoxy group, a pentanoxo group, a hexanoxo group, etc. are mentioned, and F, Cl, Br, and I are mentioned as a halogen atom. As X from balance of reactivity and stability, a with a carbon number of four or less alkoxy group is preferred.

[0012]As an example of a silyl system monomer, vinyltrimetoxysilane, vinylmethyldimethoxysilane, Gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, gamma-methacryloxypropylmethyldimethoxysilane, Vinyltriethoxysilane, vinylmethyldiethoxysilane, gamma-methacryloxypropyl triethoxysilane, Gamma-methacryloxypropylmethyldiethoxysilane, a vinyl tripropoxy silane, a vinylmethyldipropoxysilane, gamma-methacryloxypropyl tripropoxysilane, gamma-methacryloxypropyl methyldipropoxysilane, etc. are mentioned. The monomer concerned can also use two or more sorts together.

[0013](Meta) An acrylic silicon copolymer may carry out copolymerization of the above-mentioned monomer and the monomer of copolymerizable others if needed. In addition, as a monomer, acrylic acid (meta), itaconic acid, maleic acid, vinyl acetate, vinyl propionate, styrene, alpha-methylstyrene, etc. are mentioned. Although these monomers can also be used alone, two or more ingredients are selected so that film properties can generally be balanced. Also in these, it is the point of excelling in copolymeric and the physical properties of a coat, and they are styrene and (meta) acrylic acid.

[0014](Meta) In an acrylic silicon copolymer, a desirable content ratio of acrylic ester (meta), It is 50 to 90 % of the weight on the basis of the total quantity of a monomer, a desirable content ratio of a silyl system monomer is 0.1 to 30 % of the weight, and it is 2 to 20 % of the weight more preferably, in addition a desirable content ratio of a monomer is 0 to 30 % of the weight.

(Meta) If it becomes outside of a range whose content ratio of acrylic ester is 50 to 90 % of the weight, the weatherability of a coat, intensity, heat resistance, etc. may fall. If the cross-linking of a constituent may become low at less than 0.1 % of the weight and a content ratio of a silyl system monomer exceeds 30 % of the weight, a coat may become weak and adhesion may also fall.

[0015](Meta) Aqueous dispersion of an acrylic silicon copolymer uses said monomer, and it should just be obtained by carrying out the radical polymerization of it by various methods, such as an emulsion polymerization, a distributed polymerization, and suspension polymerization.

(Meta) As particle diameter of aqueous dispersion of an acrylic silicon copolymer, 0.02-1.0 micrometer is preferred. What is obtained by micro suspension polymerization which is a kind of suspension polymerization in that a copolymer obtained becomes what has uniform monomer composition also in these polymerization methods is preferred.

[0016]Micro suspension polymerization is the method of distributing the mixture concerned in an aqueous medium with a dispersion device etc. which have high shearing energy, manufacturing an aqueous emulsion, adding in an aqueous medium which had the aqueous emulsion concerned heated, and polymerizing said monomer, after dissolving an oil-soluble radical polymerization initiator in a monomeric mixture. Although this method is suspension polymerization, a point that

a dispersing element of grain size (submicron level) of the usual emulsion-polymerization **** is obtained easily has the feature, and it is called micro suspension polymerization or a micro suspension polymerization in a meaning of suspension polymerization of micron size.

[0017]What is necessary is just to use a peroxide system and an azo initiator which are used by the usual radical polymerization as an oil-soluble radical polymerization initiator. For example, when using a micro suspension polymerization method which is the desirable polymerizing method, solubility to 20 ** water is 10 or less % of the weight, and an oil-soluble radical initiator dissolved in a monomeric mixture at reaction temperature is used. Specifically 2,2'-azobisisobutyronitrile, 2, and 2'-azobis 2,4-dimethylvaleronitrile, Azo initiators, such as 1-azobis 1-cyclohexanecarbonitrile and dimethyl-2,2'-azobisisobutyrate, Organic peroxide, such as lauroyl peroxide, benzoyl peroxide, JIKUMIRU peroxide, and cyclohexanone peroxide di-n-propyl peroxy dicarbo NETO and t-butylperoxy perpivalate, is used preferably. The desirable amount of radical initiator used is 0.05 to 5 % of the weight, and is 0.1 to 3 % of the weight still more preferably. At less than 0.05 % of the weight, since a monomer remains, if a bad smell poses a problem and exceeds 5 % of the weight, a rate of polymerization will be too large and exothermic control will become difficult.

[0018](Meta) Although various surface-active agents used widely in the usual emulsion polymerization, such as an anionic system, the Nonion system, and a cation system, can be used in manufacture of aqueous dispersion of an acrylic silicon copolymer, Since an advanced water resisting property and weatherability can be given to a cured film of a constituent, it is preferred to use a surface-active agent (henceforth a polymerization nature surface-active agent) which has a radical polymerization nature group. An example of representation of a polymerization nature surface-active agent is a compound which has an unsaturated double bond and a hydrophilic portion of radical polymerization nature in intramolecular, and an anionic or cationic surface-active agent containing a polyoxyalkylene group expressed with a following general formula (2) as a desirable thing and an ionicity dissociable group is mentioned.

[0019]

[Formula 2] $Z-(AO)_n-Y$ (2)

[0020](The organic group and AO in which Z has a radical polymerization nature double bond show an oxyalkylene group among a formula, n shows two or more integers, and Y shows an ionic dissociation nature group.)

[0021]Desirable Z in said general formula (2) is the organic group with which a hydrophobic radical and radical polymerization nature double bonds, such as an aromatic hydrocarbon group, an alkylation aromatic hydrocarbon group, a higher alkyl group, or an alicyclic hydrocarbon group, were combined. As a radical polymerization nature double bond in Z, an allyl group (meta), a propenyl group, or a butenyl group is preferred.

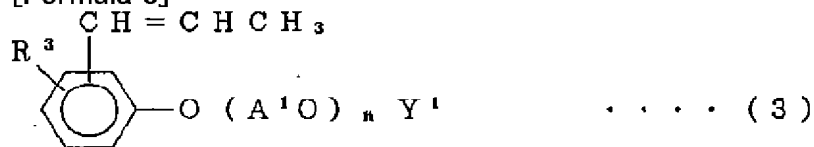
[0022]The desirable ionicity of a polymerization nature surface-active agent in this invention has a preferred salt which is an anion, therefore could be combined by the basis (AO)_n and an anionic basis as Y and in which a cation carried out the ionic bond to the anionic basis concerned. As an example of desirable Y, -SO₃Na, -SO₃NH₄, -COONa, -COONH₄, -PO₃Na₂, -PO₃(NH₄)₂, etc. are mentioned, and they are -SO₃Na or -SO₃NH₄ still more preferably. n in the basis (AO)_n is two or more integers. When n is 1, alkoxy silyl groups in a silyl system monomer becomes unstable, and it becomes easy to decompose it. As desirable n, it is 300 or less and is 5-50 still more preferably. When n is less than five, the stability of alkoxy silyl groups in a silyl system monomer runs short easily, and a tendency for the physical properties of a coat formed from a hardenability emulsion which will be obtained if n exceeds 300 on the other hand to fall may be shown. As the unit A, i.e., an alkylene group, in the basis (AO)_n, ethylene or a propylene group is preferred.

[0023]As an example of a polymerization nature surface-active agent shown by a formula (2), a compound etc. which are expressed with following formula (3) - (5), for example are mentioned. In a formula (3) and (4), straight chain shape or a branched state alkyl group of the carbon numbers 6-18 is preferred as R³ and R⁴. In a formula (5), R⁵ is a hydrogen atom or a methyl group, and its alkyl group of the carbon numbers 8-24 is preferred as R⁶. In formula (3) - (5), A¹,

A², and A³ show an alkylene group, and n is two or more integers also in which compound. In formula (3) – (5), Y¹, Y², and Y³ can show an ionic dissociation nature group, and can mention the same thing as Y as the example.

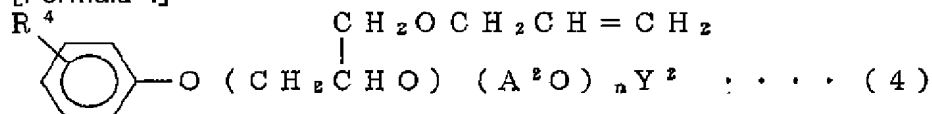
[0024]

[Formula 3]



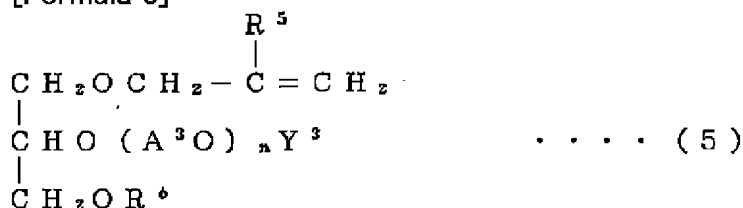
[0025]

[Formula 4]



[0026]

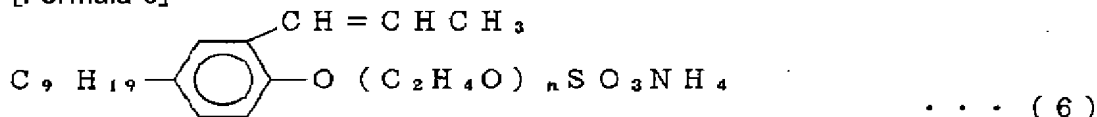
[Formula 5]



[0027] Aqualon which the desirable thing of these polymerization nature surface-active agent is marketed, for example, is expressed with a following formula (6) [Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. make] And the ADEKA rear LEAP expressed with a formula (7) [Asahi Denka Kogyo K.K. make] There is **. n in which Aqualon HS05, the HS10, and the HS20 are [in / respectively / a formula (6)] the degrees of condensation of a polyoxyethylene group is a thing of 5, 10, and 20, and n of ADEKA rear LEAP SE-10N is a compound of 10 in a formula (7).

[0028]

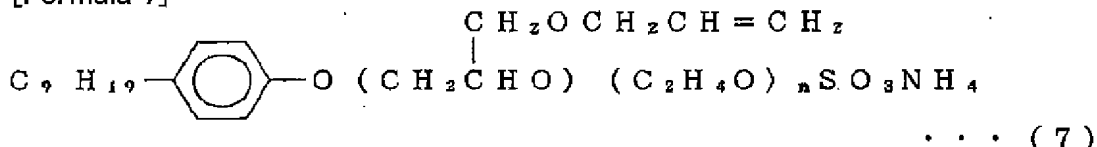
[Formula 6]



[0029] In R³, in a formula (3), a nonyl group and A are [ethylene and Y of the compound of a formula (6)] the examples of SO₃NH₄.

[0030]

[Formula 7]



[0031] In R⁴, in a formula (4), a nonyl group and A are [ethylene and Y of the compound of a formula (7)] the examples of SO₃NH₄.

[0032] The desirable amount of the surface-active agent used is 0.2 to 20 % of the weight, and is 0.2 to 10 % of the weight more preferably. At less than 0.2 % of the weight, the dispersion stability at the time of a polymerization may fall, and when 20 % of the weight is exceeded, the

water resisting property of a cured film may fall.

[0033]The typical manufacturing process at the time of manufacturing an acrylic (meta) silicon copolymer by micro suspension polymerization is explained below. Emulsification dispersion of the monomeric mixture is first carried out into an aqueous medium, and mean particle diameter prepares a 0.02–10-micrometer pre emulsion. Usually, emulsification dispersion of the mixture of a monomer component and an oil-soluble initiator is carried out to underwater [in which the surface-active agent was dissolved beforehand]. Although the method in particular of emulsification dispersion is not limited, when using the usual revolving homomixer, it is desirable to raise an output and to apply high shearing. When a detailed emulsion is not obtained by a revolving homomixer independent, after processing by a revolving homomixer, the method of carrying out minuteness making of the particle diameter using a high voltage type emulsification dispersion machine (homogenizer) and the dispersion machine which has the shearing energy of turbine type mixer equal altitudes is recommended. Polymerization operation of the pre emulsion obtained by this operation is carried out by the method of supplying a pre emulsion continuously or intermittently into the aqueous medium currently heated under stirring. The surface-active agent which uses the emulsion stability at the time of a polymerization for preparation of a pre emulsion in order to improve may also be prepared into an aqueous medium.

[0034]A publicly known buffer for pH may be added in order to prevent hydrolysis of alkoxy silyl groups in the case of a polymerization. If pH at the time of a polymerization is kept at 7–10 using buffers for pH, such as sodium bicarbonate, decomposition of alkoxy silyl groups will be prevented, and it becomes the aqueous dispersion of an acrylic (meta) silicon copolymer containing alkoxy silyl groups. On the other hand, if it polymerizes without using a buffer for pH, an ARUKOKIKISHI silyl group will hydrolyze, and it will change into a silanol group, and will become the aqueous dispersion of an acrylic (meta) silicon copolymer containing a silanol group.

[0035]O A silicone copolymer of the water solubility or water dispersibility of the (B) ingredient in silicone copolymer this invention, An alkoxy-silyl-groups content radical polymerization nature monomer, a carboxyl group content radical polymerization nature monomer, It is a copolymer which makes a silicone macro monomer which has a vinyl polymerization nature group in a piece end or both ends and these monomers, and a copolymerizable radical polymerization nature monomer a composition monomeric unit, and is a copolymer in which it comes to neutralize a part or all of the carboxyl group.

[0036]It is [example / of an alkoxy-silyl-groups content radical polymerization nature monomer] usable in the same thing as a silyl system monomer already explained by a paragraph of aqueous dispersion of a polymer.

[0037]As a carboxyl group content radical polymerization nature monomer, acrylic acid (meta), itaconic acid, maleic acid, a maleic anhydride, fumaric acid, etc. are mentioned, and acrylic acid (meta) is preferred.

[0038]As a silicone macro monomer which has a vinyl polymerization nature group in a piece end or both ends, a thing of 1,000–50,000 has a preferred number average molecular weight. When it is hard to reveal character in which a number average molecular weight originates in silicone by less than 1,000, such as a water resisting property, and 50,000 is exceeded, reactivity may fall and unreacted silicone may remain in a solution of a water-soluble or water-dispersion polymer obtained. As silicone skeletal structure of a silicone macro monomer, a poly dialkyl siloxane is preferred and especially poly dimethylsiloxane is preferred. As a vinyl polymerization nature group of an end, an acrylyl group (meta) and a styryl group are preferred, and especially an acrylyl group (meta) is preferred. The silicone macro monomer concerned should just be manufactured and obtained by methods (JP,59-78236,A etc.) of using anionic polymerization known conventionally, or methods (JP,58-167606,A etc.) using a condensation reaction.

[0039]As these monomers and a copolymerizable radical polymerization nature monomer (henceforth a monomer in addition to this), (Meta) Alkyl acrylate, acrylic acid (meta) 2-hydroxyalkyl, (Meta) Acrylic acid perfluoroalkyl, glycidyl (meta) acrylate, Polyalkylene glycol mono- (meta) acrylate, polycaprolactone mono- (meta) acrylate, (Meta) Acrylic ester (meta), vinyl acetate, vinyl propionate, styrene, alpha-methylstyrene, etc., such as an acrylic acid N,N-diethylaminoethyl, can be mentioned. (Meta) As alkyl acrylate and acrylic acid (meta) 2-

hydroxyalkyl, a thing quoted by a paragraph of aqueous dispersion of the aforementioned polymer and same thing can be mentioned. In addition, although a monomer can also be used alone, two or more ingredients are selected so that film properties can generally be balanced.

[0040]In addition, alkyl acrylate in which a carbon number has an alkyl group of 1–8 from a point of excelling in copolymeric, film properties, etc., also in a monomer (meta), Acrylic acid hydroxyalkyl and polyalkylene glycol mono- (meta) acrylate in which styrene and a carbon number have an alkylene group of 2–3 (meta) are preferred. Since film properties, such as weatherability and intensity of a coat, and heat resistance, can be held to a high level, it is preferred that at least 50 copies use acrylic ester (meta) to 100 copies of gross weight of a monomer component.

[0041]As for a content ratio of an alkoxy-silyl-groups content radical polymerization nature monomeric unit, in a silicone copolymer, 2 to 40 % of the weight is preferred on the basis of the monomer total quantity. When the cross-linking of a constituent may fall at less than 2 % of the weight and this rate exceeds 40 % of the weight, a coat may become weak and adhesion may fall. As for a content ratio of a carboxyl group content radical polymerization nature monomeric unit, 2 to 30 % of the weight is preferred on the basis of the monomer total quantity. This rate is insufficient for solubility to water of a polymer in less than 2 % of the weight, and uniform dispersion liquid are not obtained, but if 30 % of the weight of another side is exceeded, the water resisting property of a coat will fall. As for a content ratio of a silicone macro monomer unit, 2 to 50 % of the weight is preferred on the basis of the monomer total quantity. If this rate cannot give the characteristics resulting from silicone, such as a water resisting property and resistance to contamination, to a coat in less than 2 % of the weight and exceeds 50 % of the weight, water solubility will fall and it will become easy to dissociate at the time of neutralization. In addition, as for a content ratio of a monomeric unit, 0 to 60 % of the weight is preferred on the basis of the monomer total quantity.

[0042]A method of carrying out solution polymerization of the above-mentioned monomer, using an organic solvent as a manufacturing method of a silicone copolymer of this invention, and neutralizing this is preferred. As an organic solvent, alcohol, such as methanol, ethanol, isopropanol, and butanol, Aliphatic hydrocarbon, such as aromatic hydrocarbon, such as acetate ester, such as acetone, e-mail ethyl ketone and ketone, such as methyl isobutyl ketone, ethyl acetate, propyl acetate, and butyl acetate, toluene, and xylene, hexane, and cyclohexane, etc. are mentioned. In these, alcohol, ketone, and acetate ester of 100 ** or less of boiling points are preferred, and ethanol, isopropanol, acetone, methyl ethyl ketone, ethyl acetate, etc. can specifically mention.

[0043]The solution polymerization should just follow a publicly known method, and can adopt a method of making it react at temperature of 40–150 ** under existence of radical initiators, such as an azo compound and organic peroxide, etc. A proper quantity of chain transfer agents, such as n-dodecyl mercaptan, mercaptoacetic acid, mercaptoethanol, thiomalic acid, and mercaptopropionic acid, may be used if needed.

[0044]As for a number average molecular weight of a copolymer before neutralization, 1,000–50,000 are preferred, and 2,000–30,000 are still more preferred. As for the endurance of a coat, less than 1,000 are [a number average molecular weight of a copolymer before neutralization] insufficient, and if 50,000 is exceeded on the other hand, solution viscosity will become high easily too much. A number average molecular weight in this invention is the polystyrene reduced molecular weight by gel permeation chromatography.

[0045]An alkali used for neutralization Ammonia and monomethanol amine, Alkali metal hydroxide, such as organic amine compounds, such as dimethylamine, diethylamine, triethylamine, triethanolamine, diethylethanolamine, and dimethylethanolamine, and lithium hydroxide, sodium hydroxide, and a potassium hydrate, etc. are mentioned. 20–100-mol% of the amount of alkali used is desirable to carboxyl radical weight in a front [neutralization] copolymer, and is still more desirable. [40–80-mol% of] Less than [20 mol %], water solubility runs short and it is easy to condense at the time of neutralization. In order to improve the storage stability of a copolymer, it is preferred to set PH after neutralization as 6–8.

[0046]A method of adding solution of an alkali to an organic solvent solution of a copolymer

obtained by said polymerization, and neutralizing to it as concrete neutralization operation, is simple. Water solubility or water dispersibility of a polymer of 5 to 40 % of the weight of suitable solids concentration is acquired by distilling off obtained solution or a water dispersion of a carboxylate content copolymer under decompression of an organic solvent if needed, or adding water. As an organic solvent, when using water soluble organic solvents, such as alcohol, it is not necessary to necessarily remove an organic solvent. As a silicone copolymer, a water-soluble polymer is preferred.

[0047]O A silicone copolymer dissolves or distributes an aqueous composition of aqueous composition this invention in aqueous dispersion of a polymer of the aforementioned (A) ingredient. If a polymer and a silicone copolymer carry out comparatively, It is preferred that a polymer is 70 to 99 weight section on the basis of the total quantity of a polymer and a silicone copolymer, and a silicone copolymer is 30 to 1 weight section, more preferably, a polymer is 80 to 98 weight section, and silicone copolymers are 20 – the amount part of duplexes. If film hardness and weatherability may fall and another side 99 weight section is exceeded when a rate of a polymer is less than 70 weight sections, it will become difficult to reveal the characteristic resulting from silicone copolymers, such as a water resisting property. As a content ratio in a constituent of a polymer and a silicone copolymer, it is preferred as the total quantity of a polymer and a silicone copolymer that it is 20 to 70 % of the weight in a constituent.

[0048]What is necessary is just to mix a polymer and a silicone copolymer of the (A) ingredient under existence of an aqueous medium as a manufacturing method of a constituent of this invention. A mixing method in particular of both ingredients is not limited, but what is necessary is just to mix it by usual methods, such as stirring and shake. Also in these, it is simple to mix solution or aqueous dispersion liquid of aqueous dispersion of a polymer and a silicone copolymer, and it is preferred. At the times of manufacture of aqueous dispersion of a polymer, such as at the time of pre emulsion preparation, etc., a mixed stage may add solution or aqueous dispersion of a silicone copolymer, and may mix solution or aqueous dispersion of aqueous dispersion of a polymer, and a silicone copolymer. A buffer can be added and pH can also be adjusted in order to improve storage stability after mixing.

[0049]Coating of the constituent of this invention is carried out to a base sheet, and a coat will be obtained if moisture is volatilized under ordinary temperature or heating. With weld / continuation-ization of a polymer of the (A) ingredient which is the main ingredients, when (A) is an acrylic (meta) silicon copolymer, it constructs a bridge and hardens further by the self-condensation reaction of alkoxy silyl groups in the copolymer concerned, or a silanol group. Under the present circumstances, a silicone copolymer makes a function which the homogeneity of a coat is raised, and also a low silicone component of surface energy covers the coat surface, and originates in silicone, such as a water resisting property, reveal by filling an imperfect gap of weld. When the (A) ingredient is an acrylic (meta) silicon copolymer, the alkoxy silyl groups or silanol group carries out self-bridge construction, or crosslinking reaction with a silicone copolymer advances, and surface adhesiveness and endurance are given.

[0050](A) When an ingredient is an acrylic (meta) silicon copolymer, crosslinking reaction progresses promptly also at a room temperature, but to promote bridge construction. As a curing catalyst, for example Titanate organic compounds, such as isopropylisostearoyl titanate and isopropanol PIRUTORI (dioctyl pyrophosphate) titanate, Organic acid catalysts, such as organic tin compounds, such as tin dioctylate, dibutyltin dilaurate, and dibutyltin maleate, and Para toluenesulfonic acid, may be used.

[0051]O Various kinds of additive agents regularly used by aqueous composition of other ingredient this inventions at a use of a paint, a coating agent, a binder for fiber nonwoven fabrics, etc., For example, bulking agents, such as clay, talc, calcium carbonate, a titanium white, and colloidal silica, Various surface-active agents used for paints, a color, a membrane formation auxiliary agent, a plasticizer, humidity, distribution, defoaming, etc., A spray for preventing static electricity, a thickener, a thixotropy grant agent, an antifreeze, various cross linking agents, an antifogger, lubricant, metal powder, an antioxidant, ultraviolet inhibitor, an antimicrobial agent, an antifungal agent, a tackifier, a rust-proofer, etc. can be added in proper quantity if needed.

[0052]O A constituent of use this invention is preferred as covering material or a binder, and

glass, a slate, metal, wood, a plastic, etc. are mentioned as an applicable substrate. If a use of covering material is shown still more concretely, engineering works and an architectural coating, a paint for acid-proof rain, an antifouling property paint, a paint for scribble prevention, a lubrication coating agent, a release agent, a water-repellent for inorganic building materials, a moisture-proof coating agent of an electric electronic component, a back coat agent of magnetic tape, etc. will be mentioned. As uses other than this, a sealing agent, a textiles processing agent, a binder for fiber nonwoven fabrics, a binder for ink, a binder, etc. are mentioned.

[0053]

[Example] Hereafter, an example and a comparative example are given and this invention is explained still more concretely. A "part" means a weight section and that as used in each example means weight %". "Aqualon HS10" of the surface-active agent used in the example In the compound by which the [Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. make] was expressed with the above-mentioned formula (6), n is a compound of 10.

[0054] O The example 1 (manufacture of the aqueous dispersion of an acrylic silicon copolymer) of manufacture

A monomer, an emulsifier, a polymerization initiator, a buffer for pH, and water were mixed with the loadings shown in Table 1, emulsification dispersion processing was performed by the homomixer, and pre EMASHON (monomer emulsion) was prepared. The particle diameter of the monomeric mixture was about 0.2 micrometer.

[0055]

[Table 1]

	成 分	配合部
単量体	γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン	10
	メチルメタクリレート	35
	n-ブチルメタクリレート	20
	n-ブチルアクリレート	30
	ヒドロキシメチルメタクリレート	5
乳化剤	"アクアロンHS10"	2
開始剤	2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル	0.33
水性媒体	脱イオン水	60
pH緩衝剤	重曹	1

[0056] After teaching 70 copies of deionized water to the flask provided with the agitator, the thermometer, and the condenser as an aqueous medium and carrying out temperature up of the solution temperature to 85 **, the above-mentioned pre emulsion was dropped over 3 hours under stirring. Temperature up of the liquid within after the end of dropping was carried out to 90 **, and also it held for 1 hour, and the polymerization was completed. Fluid separation and blocking did not take place during the polymerization, but the polymerization was performed stably. The mean particle diameter of the acquired pitch powder object was 0.18 micrometer, pH was 8.4, and solid content was 44%. The ethanol content in emulsion liquid was 0.01%, and the hydrolysis rate was 2% or less.

[0057] O The example 2 (manufacture of a water-soluble silicone copolymer) of manufacture They are 20 copies of gamma-methacryloxypropyl triethoxysilane, ten copies of acrylic acid, and a commercial silicone macro monomer to the glass flask which has an agitator, a reflux condenser, a temperature system, and a nitrogen entrainment pipe. [The macro monomer, the number average molecular weight 20,000 whose segment it has a methacryloyl group as Toagosei AK-32 and an end group, and is dimethylsiloxane] 20 copies, polyethylene glycol monomethacrylate [Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. make NK ester M-90G] Ten copies, 20 copies of cyclohexyl methacrylate, 20 copies of n-butyl acrylate, 1.0 copy of mercaptopropionic acid, and 130 copies of isopropanols were taught, and temperature up was carried out to 75 **.

To the above-mentioned flask, it is 2,2'-azobis (2-methylbutyronitrile). [ABN-E made from Member Industry of a Japanese Hydra] The solution which dissolved 1.5 copies in 20 copies of isopropanols was supplied over 3 hours, and it held at 75 ** for 30 minutes after the end of dropping. 0.5 copy of ABN-E was added further after that, and reaction mixture was maintained to flowing-back temperature. It was made to flow back for 4 hours, and the polymerization was completed. The number average molecular weight of the obtained copolymer before neutralization was 7,200, and weight average molecular weight was 35,000. The mixed liquor of 7.0 copies of ammonia solutions and 350 copies of distilled water was put into the above-mentioned copolymer solution before neutralization 25%, and it mixed, and the inside of a flask was decompressed, about 200 copies of mixtures of ISOPUPA Norian and water were distilled off, and the translucent homogeneous solution of the silicone copolymer was obtained. PH of the solution was 6.7 and solid content was 25%.

[0058]O The solution of the aqueous dispersion of the acrylic silicon copolymer manufactured in Examples 1-2 and the example 1 of comparative example manufacture and the silicone copolymer manufactured in the example 2 of manufacture and tripropylene glycol n-butyl ether (henceforth [TPNB]) were mixed at a rate shown in Table 2, and the aqueous composition was manufactured. The coat of about 10 microns of thickness was created for the obtained constituent on the alodine processing aluminum plate using the bar coating machine. The following evaluations were performed about the cured film produced by heating a coated plate at 130 ** for 20 minutes, and cooling radiationally. Those results are shown in Table 2.

[0059]- Pencil hardness : JIS K5400 It measured according to 8.4.2 paragraph.

- Adhesion : the cured film was cut into eye **** (eye 10x10=100), and it exfoliated with the Scotch tape and evaluated. The number of division in which the coat remained was displayed into front.

- Flexibility : JIS K5400 According to 8.1 paragraph, it evaluated using the thing with a diameter of 10 mm of an axis.

- Boiling water resistance : the following three-stage estimated the coated plate after 1-hour immersion to boiling water, judging from the gloss change of a cured film.

O :-change-less ** : it is a white blush mark slightly. - pair water contact angle of which x:milkiness is done: The angle of contact of a cured film and water was measured with the goniometer.

- Magic-proof stain resistance : it wrote to the painted surface with the magic marker of three colors, and immediately after and 24 hours afterward, it wiped off with tissue paper and the following three-stage estimated from the remaining condition of the color.

O : -- marks do not remain at all -- marks **: remain slightly x: -- marks almost remain [0060]
[Table 2]

		実施例 1	実施例 2	比較例 1
組成	アクリルシロキサン共重合体	100	100	100
	シリコン 共重合体	2.5	5	なし
	TPNB	10	10	10
	水+その他	134.5	142	127
評価	鉛筆硬度	F~H	H	F
	密着性 (目)	100	100	65
	屈曲性	微かなヒビ	微かなヒビ	完全剥離
	耐沸騰水性	△	○	×
	対水接触角 (°)	84	89	74
	耐マジック汚染性 (黒/青/赤) 直後 24時間後	○/○/△ ○/△/△	○/○/○ ○/○/△	×/×/× ×/×/×

* The number of a presentation means a part.

[0061]

[Effect of the Invention]The aqueous composition of this invention excels [coat] in a water resisting property, water repellence, resistance to contamination, flexibility, and the adhesion over a substrate.

Especially, when the (A) ingredient is the aqueous dispersion of an acrylic (meta) silicon copolymer, it excels also in the hardness of a coat further.

Therefore, the constituent of this invention can be applied to broad uses, such as a paint, a coating agent, and a binder for fiber nonwoven fabrics, and industrial value is large.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-335509

(43) 公開日 平成11年(1999)12月7日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	F I
C 0 8 L 43/04		C 0 8 L 43/04
83/10		83/10
101/00		101/00
C 0 9 D 201/00		C 0 9 D 201/00
審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 9 頁)		
(21) 出願番号	特願平10-158327	(71) 出願人 000003034 東亜合成株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号
(22) 出願日	平成10年(1998)5月22日	(72) 発明者 津田 隆 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1東亜 合成株式会社名古屋総合研究所内
		(72) 発明者 長谷川 三高 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1東亜 合成株式会社名古屋総合研究所内
		(72) 発明者 大村 卓也 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1東亜 合成株式会社名古屋総合研究所内
		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性組成物

(57) 【要約】

【課題】貯蔵安定性及び塗膜の硬度に優れる上、さらにその塗膜が耐水性、撥水性、耐汚染性、屈曲性及び基材に対する密着性に優れる水性組成物の提供。

【解決手段】重合体の水性分散体中に、アルコキシシリル基含有ラジカル重合性単量体、カルボキシル基含有ラジカル重合性単量体、片末端又は両末端にビニル重合性基を有するシリコーンマクロモノマー及び必要に応じて当該単量体と共重合可能なラジカル重合性単量体を構成単量体単位とする共重合体であって、当該共重合体のカルボキシル基の一部又は全部が中和されてなるシリコーン共重合体が溶解又は分散してなる水性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)重合体の水性分散体中に、(B)アルコキシシリル基含有ラジカル重合性単量体、カルボキシシリル基含有ラジカル重合性単量体、片末端又は両末端にビニル重合性基を有するシリコーンマクロモノマー及び必要に応じて当該単量体と共重合可能なラジカル重合性単量体を構成単量体単位とする共重合体であって、当該共重合体のカルボキシシリル基の一部又は全部が中和されるシリコーン共重合体が溶解又は分散してなる水性組成物。

【請求項2】(A)成分が、(メタ)アクリル酸エステル、アルコキシシリル基含有ラジカル重合性単量体及び必要に応じてこれら単量体と共重合可能なラジカル重合性単量体を水性媒体中でマイクロ懸濁重合して得られる(メタ)アクリルシリコン共重合体の水性分散体である請求項1記載の水性組成物。

【請求項3】(B)成分が、アルコキシシリル基含有ラジカル重合性単量体単位の含有割合を2～40重量%、カルボキシシリル基含有ラジカル重合性単量体単位の含有割合を2～30重量%、片末端又は両末端にビニル重合性基を有するシリコーンマクロモノマー単位の含有割合を2～50重量%及び共重合可能なラジカル重合性単量体単位の含有割合を0～60重量%とするシリコーン共重合体である請求項1又は請求項2のいずれかに記載の水性組成物。

【請求項4】(A)成分の重合体と(B)成分のシリコーン共重合体の合計量を基準として、(A)成分の重合体が70～99重量部であり、(B)成分のシリコーン共重合体が30～1重量部である請求項1～請求項3のいずれかに記載の水性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、重合体の水性分散体、特に分子鎖中に架橋性のアルコキシシリル基及び／又はシラノール基を有する(メタ)アクリルシリコン共重合体の水性分散体における、耐水性、撥水性、乾燥性、離型性及び耐汚染性等を改善することが可能な、水性組成物に関する。本発明の組成物から形成される塗膜は、シリコーンリッチの塗膜表面を有するため、耐水性、撥水性、乾燥性及び耐汚染性等に優れ、塗料、コーティング剤、繊維・不織布用バインダー及び防錆剤等幅広い用途に利用でき、これらの技術分野で賞用され得るものである。

【0002】

【従来の技術】従来、アルコキシシリル基に代表される加水分解性シリル基を有する硬化性共重合体は、接着剤、シーリング材、塗料及びコーティング剤等の用途に汎用されている。ところが、これらの用途分野では有機溶剤の揮散による人体への有害性や環境汚染を避けるため、有機溶剤を使用しない水系の材料が求められてお

り、アルコキシシリル基を有する硬化性共重合体についても、水性エマルジョン化の種々の検討がなされている。しかしながら、アルコキシシリル基を有する硬化性共重合体は、そのアルコキシシリル基が加水分解しながら架橋するという性質を備えているため、安定な水性エマルジョンの状態を得ることは容易でない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記問題を解決するものとして、油性開始剤を含む単量体を水性乳濁液とし、これを加熱した水中に供給する方法、いわゆるマイクロ懸濁重合を用いて得られる硬化性共重合体が、安定性と架橋性に優れることを見出している(特開平7-149840号公報)。しかしながら当該硬化性共重合体から形成される塗膜は、常温架橋性を有するアルコキシシリル基の作用により、硬度が高い等の優れた物性を有するものの、その塗膜が耐水性、撥水性、耐汚染性、屈曲性及び基材に対する密着性が不足する場合があった。本発明者らは、貯蔵安定性及び塗膜の硬度に優れる上、さらにその塗膜が耐水性、撥水性、耐汚染性、屈曲性及び基材に対する密着性に優れた水性組成物を見出すため鋭意検討を行ったのである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは種々の研究を重ねた結果、上記課題を解決するためには、重合体の水性分散体に、シリコーンマクロモノマーから製造された特定の水溶性又は水分散性の共重合体を配合した組成物が上記課題を解決できることを見出し本発明を完成した。以下、本発明を詳細に説明する。尚、本明細書においては、アクリル系重合体又はメタクリル系重合体を(メタ)アクリル系重合体といい、アクリルシリコン共重合体又はメタクリルシリコン共重合体を(メタ)アクリルシリコン共重合体といい、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを(メタ)アクリル酸エステルといい、アクリル酸又はメタクリル酸を(メタ)アクリル酸という。

【0005】

【発明の実施の形態】◎重合体の水性分散体

本発明の(A)成分である重合体の水性分散体は、種々のものが使用可能であり、重合体としては、(メタ)アクリル系重合体、フッ素系重合体、酢酸ビニル系重合体及びエポキシ系重合体等が挙げられ、(メタ)アクリル酸エステルの重合体である(メタ)アクリル系重合体好ましい。

【0006】(メタ)アクリル酸エステルとしては、

(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル及び(メタ)アクリル酸ステアリル等の(メタ)アクリル酸アルキル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル及び(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル等が挙げられ、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル及び(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピルが好ましい。

リル酸2-ヒドロキシプロピル等の(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル、(メタ)アクリル酸パーフルオロアルキル、グリシジル(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート、並びに(メタ)アクリル酸N、N-ジエチルアミノエチル等が挙げられる。

【0007】これら(メタ)アクリル酸エステルの中でも、得られる重合体の塗膜物性に優れる点で、炭素数が1~8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキル及び炭素数が2~3のアルキレン基を有する(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルが好ましい。

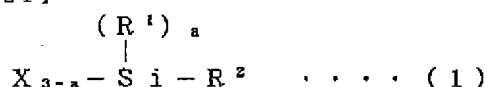
【0008】(メタ)アクリル系重合体の水性分散体の中でも、さらに好ましいものは、(メタ)アクリル酸エステル、アルコキシシリル基含有ラジカル重合性単量体及び必要に応じてこれら単量体と共重合可能なラジカル重合性単量体を水性媒体中で重合して得られる(メタ)アクリルシリコン共重合体の水性分散体である。(メタ)アクリルシリコン共重合体によれば、そのアルコキシシリル基により、塗膜に架橋性を有し、塗膜が硬度が

高い等の物性に優れるものとなる。

【0009】(メタ)アクリルシリコン共重合体を構成するアルコキシシリル基含有ラジカル重合性単量体(以下シリル系単量体という)としては、下記式(1)で示される化合物が挙げられる。

【0010】

【化1】



【0011】(式中、 R^1 は炭素数1~10のアルキル基、アリール基及びアラルキル基から選ばれる一価の炭化水素基、 R^2 はラジカル重合性基、 X はアルコキシ基又はハロゲン原子、 a は0~2までの整数である。 Si に結合する X 及び R^1 がそれぞれ二個以上の場合、それらは同一の基であっても異なる基であっても良い。)

R^1 において、アリール基としてはフェニル基等が挙げられ、アラルキル基としてはベンジル基等が挙げられる。 R^2 としては、炭素数1~10のアルキル基が好ましい。 R^2 のラジカル重合性基としては、エチレン性不飽和基が好ましく、(メタ)アクリロイル基、スチリル基、ビニルエステル基及びビニルエーテル基等のラジカル重合性の高い官能基がより好ましい。 X において、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンタノキシ基及びヘキサノキシ基等が挙げられ、ハロゲン原子としてはF、Cl、Br及びIが挙げられる。反応性と安定性のバランスから、 X としては炭素数4以下のアルコキシ基が好ましい。

【0012】シリル系単量体の具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、

γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルメチルジプロポキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリプロポキシシラン及びγ-メタクリロキシプロピルメチルジプロポキシシラン等が挙げられる。当該単量体は、二種以上を併用することもできる。

【0013】(メタ)アクリルシリコン共重合体は、必要に応じて上記単量体と共重合可能なその他の単量体を共重合したものであっても良い。その他単量体としては、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、スチレン及びα-メチルスチレン等が挙げられる。これらの単量体は単独で使用することもできるが、一般には塗膜物性のバランスがとれるよう複数成分を選定する。これらの中でも共重合性及び塗膜の物性に優れる点で、スチレン及び(メタ)アクリル酸である。

【0014】(メタ)アクリルシリコン共重合体において、(メタ)アクリル酸エステルの好ましい含有割合は、単量体の合計量を基準として、50~90重量%であり、シリル系単量体の好ましい含有割合は0.1~30重量%であり、より好ましくは2~20重量%であり、その他単量体の好ましい含有割合は0~30重量%である。(メタ)アクリル酸エステルの含有割合が50~90重量%の範囲外となると、塗膜の耐候性、強度及び耐熱性等が低下する場合がある。シリル系単量体の含有割合が0.1重量%未満では組成物の架橋性が低くなることがあり、30重量%を超えると塗膜がもろくなり密着性も低下する場合がある。

【0015】(メタ)アクリルシリコン共重合体の水性分散体は、前記単量体を使用して、乳化重合、分散重合及び懸濁重合等の種々の方法でラジカル重合して得られるものであれば良い。(メタ)アクリルシリコン共重合体の水性分散体の粒子径としては、0.02~1.0μmが好ましい。これら重合方法の中でも、得られる共重合体が、単量体組成の均一なものとなる点で、懸濁重合の一種であるミクロ懸濁重合により得られるものが好ましい。

【0016】ミクロ懸濁重合は、油性ラジカル重合開始剤を単量体混合物に溶解した後、当該混合物を高剪断エネルギーを有する分散装置等で水性媒体中に分散させて水性乳濁液を製造し、当該水性乳濁液を加熱された水性媒体中に添加し、前記単量体を重合させる方法である。この方法は、懸濁重合であるにかかわらず、通常の乳化重合品並の粒子サイズ(サブミクロンレベル)の分散体が容易に得られる点に特徴があり、ミクロンサイズの懸濁重合という意味でミクロ懸濁重合又はマイクロサ

スベンジョン重合と称されている。

【0017】油性ラジカル重合開始剤としては、通常のラジカル重合で使用される過酸化系やアゾ系開始剤を使用すれば良い。例えば好ましい重合法であるマイクロ懸濁重合法を用いる際には、20℃の水に対する溶解度が10重量%以下であり、反応温度において単量体混合物に溶解する油性ラジカル開始剤が使用される。具体的には、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、1-アゾビス-1-シクロヘキサンカルボニトリル及びジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート等のアゾ系開始剤、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシドジ-n-プロピルパーオキシジカルボネート及びト-ブチルパーオキシビバレート等の有機過酸化物が好ましく用いられる。ラジカル開始剤の好ましい使用量は0.05~5重量%であり、更に好ましくは0.1~3重量%である。0.05重量%未満では単量体が残存するため臭気が問題となり、5重量%を越えると重合速度が大きすぎて発熱制御が困難となる。

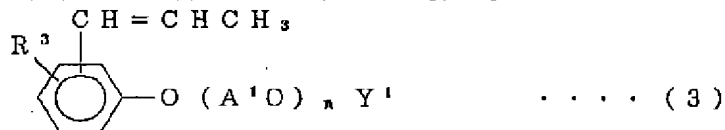
【0018】(メタ)アクリルシリコン共重合体の水性分散体の製造に当たっては、通常の乳化重合において汎用される、アニオン系、ノニオン系及びカチオン系等の各種界面活性剤を用いることができるが、組成物の硬化塗膜に高度の耐水性や耐候性を付与することができるため、ラジカル重合性基を有する界面活性剤(以下重合性界面活性剤という)を用いることが好ましい。重合性界面活性剤の代表例は、ラジカル重合性の不飽和二重結合と親水性部分を分子内に持つ化合物であり、好ましいものとして下記一般式(2)で表されるポリオキシアルキレン基とイオン性解離基を含有するアニオン性又はカチオン性の界面活性剤が挙げられる。

【0019】

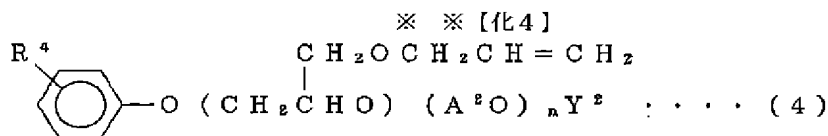
【化2】 $Z-(AO)_n-Y$ (2)

【0020】(式中、Zはラジカル重合性二重結合を有する有機基、AOはオキシアルキレン基、nは2以上の整数、Yはイオン解離性基を示す。)

【0021】前記一般式(2)における好ましいZは、*



【0025】



【0026】

*芳香族炭化水素基、アルキル置換芳香族炭化水素基、高級アルキル基又は脂環式炭化水素基等の疎水性基とラジカル重合性二重結合とが組み合わされた有機基である。Zにおけるラジカル重合性二重結合としては、(メタ)アリル基、プロベニル基又はブテニル基等が好ましい。

【0022】本発明における重合性界面活性剤の好ましいイオン性はアニオンであり、したがってYとしては、基(AO)_nとアニオン性の基で結合可能であり、当該アニオン性の基にカチオンがイオン結合した塩が好ましい。好ましいYの具体例としては、-SO₃Na、-SO₃NH₄、-COONa、-COONH₄、-PO₃Na₂及び-PO₃(NH₄)₂等が挙げられ、さらに好ましくは-SO₃Na又は-SO₃NH₄である。基(AO)_nにおけるnは2以上の整数である。nが1の場合は、シリル系単量体中のアルコキシシリル基が不安定になり分解し易くなってしまふ。好ましいnとしては、300以下であり、さらに好ましくは5~50である。nが5未満であると、シリル系単量体中のアルコキシシリル基の安定性が不足し易くなる場合があり、一方nが300を越えると得られる硬化性エマルジョンから形成される塗膜の物性が低下する傾向を示すことがある。又、基(AO)_nにおける単位A、すなわちアルキレン基としては、エチレン基又はプロピレン基が好ましい。

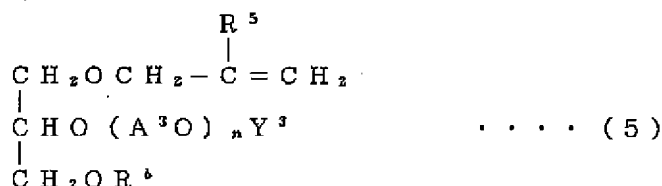
【0023】式(2)で示される重合性界面活性剤の具体例としては、例えば下記式(3)~(5)で表される化合物等が挙げられる。式(3)及び(4)において、R³及びR⁴としては、炭素数6~18の直鎖状又は分岐状アルキル基が好ましい。式(5)において、R⁵は水素原子又はメチル基であり、R⁶としては、炭素数8~24のアルキル基が好ましい。又、式(3)~(5)において、A¹、A²及びA³は、アルキレン基を示し、いずれの化合物においてもnは2以上の整数である。又、式(3)~(5)において、Y¹、Y²及びY³はイオン解離性基を示し、その具体例としては、Yと同様のものを挙げるができる。

【0024】

【化3】

※ ※【化4】

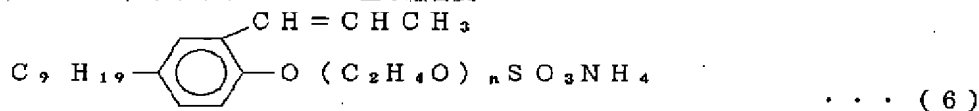
【化5】



【0027】これら重合性界面活性剤の好ましいものは市販されており、例えば下記式(6)で表されるアクアロン〔第一工業製薬(株)製〕及び式(7)で表されるアダカリアリーブ〔旭電化工業(株)製〕等がある。アクアロンHS05、同HS10及び同HS20は、それぞれ式(8)において、ポリオキシエチレン基の縮合度*

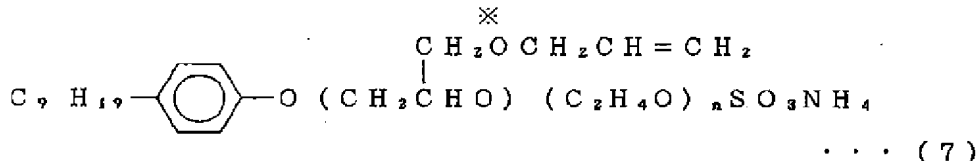
であるnが5、10及び20のものであり、アダカリアリーブSE-10Nは、式(7)において、nが10の化合物である。

【0028】
【化6】



【0029】式(6)の化合物は、式(3)において、R²がノニル基、Aがエチレン基、YがSO₃NH₄の例である。

※【0030】
【化7】



【0031】式(7)の化合物は、式(4)において、R⁴がノニル基、Aがエチレン基、YがSO₃NH₄の例である。

【0032】界面活性剤の好ましい使用量は0.2~20重量%であり、より好ましくは0.2~10重量%である。0.2重量%未満では重合時の分散安定性が低下する場合があります、20重量%を越えると硬化塗膜の耐水性が低下することがある。

【0033】マイクロ懸濁重合によって(メタ)アクリルシリコン共重合体を製造する際の代表的な製造プロセスについて以下に説明する。まず単量体混合物を水性媒体中に乳化分散し平均粒径は0.02~10μmのブレエマルジョンを調製する。通常は、予め界面活性剤を溶解させた水中に単量体成分、油溶性開始剤の混合物を乳化分散する。乳化分散の方法は特に限定されないが、通常の回転式ホモミキサーを使用する場合は出力を上げて高剪断をかけるのが望ましい。回転式ホモミキサー単独で微細なエマルジョンが得られない場合は、回転式ホモミキサーで処理した後に、高圧式乳化分散機(ホモジナイザー)、タービン型ミキサー等高度の剪断エネルギーを有する分散機を用いて粒径を微細化する方法が推奨される。この操作により得られるブレエマルジョンの重合操作は、攪拌下に加熱されている水性媒体中にブレエマルジョンを連続的に又は間欠的に供給する方法で実施される。重合時の乳化安定性を向上する目的で、ブレエマルジョンの調製に使用した界面活性剤を水性媒体中に仕込

んでも良い。

【0034】重合の際のアルコキシシリル基の加水分解を防止する目的で、公知のpH緩衝剤を加えても良い。重炭酸ナトリウム等pH緩衝剤を用いて重合時のpHを7~10に保つとアルコキシシリル基の分解が防止され、アルコキシシリル基を含有する(メタ)アクリルシリコン共重合体の水性分散体となる。一方、pH緩衝剤を使用せずに重合すると、アルコキシシリル基が加水分解してシラノール基に変換し、シラノール基を含有する(メタ)アクリルシリコン共重合体の水性分散体となる。

【0035】◎シリコン共重合体

本発明における(B)成分の水溶性又は水分散性のシリコン共重合体は、アルコキシシリル基含有ラジカル重合性単量体、カルボキシル基含有ラジカル重合性単量体、片末端又は両末端にビニル重合性基を有するシリコンマクロモノマー及びこれら単量体と共重合可能なラジカル重合性単量体を構成単量体単位とする共重合体であって、そのカルボキシル基の一部又は全部が中和されてなる共重合体である。

【0036】アルコキシシリル基含有ラジカル重合性単量体の具体例は、既に重合体の水性分散体の項で説明したシリル系単量体と同様のものが使用可能である。

【0037】カルボキシル基含有ラジカル重合性単量体としては、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸及びフマル酸等が挙げられ、(メ

タ) アクリル酸が好ましい。

【0038】片末端又は両末端にビニル重合性基を有するシリコンマクロモノマーとしては、数平均分子量が1,000~50,000のものが好ましい。数平均分子量が1,000未満ではシリコンに由来する耐水性等の性質が発現し難く、50,000を越えると、反応性が低下し、得られる水溶性又は水分散性の重合体の溶液中に未反応シリコンが残存することがある。シリコンマクロモノマーのシリコン骨格構造としては、ポリジアルキルシロキサンが好ましく、特にポリジメチルシロキサンが好ましい。末端のビニル重合性基としては(メタ)アクリロイル基及びスチリル基が好ましく、

(メタ)アクリロイル基が特に好ましい。当該シリコンマクロモノマーは、従来より知られたアニオン重合を利用する方法(特開昭59-78236号公報等)や縮合反応を利用した方法(特開昭58-167606号公報等)によって製造して得られるものであれば良い。

【0039】これら単量体と共重合可能なラジカル重合性単量体(以下その他単量体という)としては、(メタ)アクリル酸アルキル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシアルキル、(メタ)アクリル酸パーフルオロアルキル、グリシジル(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸N、N-ジエチルアミノエチル等の(メタ)アクリル酸エステル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、スチレン及び α -メチルスチレン等を挙げることができる。

(メタ)アクリル酸アルキル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシアルキルとしては、前記の重合体の水分散体の項で挙げたものと同様のものを挙げることができる。その他単量体は単独で使用することもできるが、一般には塗膜物性のバランスがとれるよう複数成分選定する。

【0040】その他単量体の中でも、共重合性、塗膜物性等に優れる点から、炭素数が1~8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキル、スチレン、炭素数が2~3のアルキレン基を有する(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル及びポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートが好ましい。塗膜の耐候性や強度、耐熱性等の塗膜物性を高レベルに保持できるため、単量体成分の総重量100部に対し、少なくとも50部は(メタ)アクリル酸エステルを用いることが好ましい。

【0041】シリコン共重合体において、アルコキシシリル基含有ラジカル重合性単量体単位の含有割合は、単量体合計量を基準として2~40重量%が好ましい。この割合が2重量%未満では組成物の架橋性が低下することがあり、又40重量%を超えると塗膜がもろくなって密着性が低下することがある。カルボキシル基含有ラジカル重合性単量体単位の含有割合は、単量体合計量を基準として2~30重量%が好ましい。この割合が2重

量%未満では、重合体の水への溶解性が不足して均一な分散液が得られず、他方30重量%を超えると塗膜の耐水性が低下する。シリコンマクロモノマー単位の含有割合は、単量体合計量を基準として2~50重量%が好ましい。この割合が2重量%未満では、シリコンに起因する耐水性、耐汚染性等の特性を塗膜に付与することができず、又50重量%を超えると水溶性が低下して中和時に分離し易くなる。その他単量体単位の含有割合は、単量体合計量を基準として0~60重量%が好ましい。

【0042】本発明のシリコン共重合体の製造方法としては、上記単量体を有機溶媒を用いて溶液重合し、これを中和する方法が好ましい。有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール及びブタノール等のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトン等のケトン、酢酸エチル、酢酸プロピル及び酢酸ブチル等の酢酸エステル、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素、並びにヘキサン及びシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素等が挙げられる。これらの中で、沸点100℃以下のアルコール、ケトン及び酢酸エステルが好ましく、具体的にはエタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン及び酢酸エチル等が挙げられる。

【0043】溶液重合は公知の方法に従えばよく、アゾ化合物や有機過酸化物等のラジカル開始剤の存在下に、温度40~150℃で反応させる方法等が採用できる。必要に応じて、n-ドデシルメルカプタン、メルカプト酢酸、メルカプトエタノール、チオリンゴ酸及びメルカプトプロピオン酸等の連鎖移動剤を適量使用してもよい。

【0044】中和前共重合体の数平均分子量は、1,000~50,000が好ましく、2,000~30,000が更に好ましい。中和前共重合体の数平均分子量が1,000未満では塗膜の耐久性が不充分であり、一方50,000を越えると溶液粘度が過度に高くなり易い。尚、本発明における数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算分子量である。

【0045】中和に用いる塩基性物質は、アンモニアや、モノメタノールアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン及びジメチルエタノールアミン等の有機アミン化合物、並びに水酸化リチウム、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物等が挙げられる。塩基性物質の使用量は、中和前共重合体中のカルボキシル基量に対して20~100モル%が好ましく、40~80モル%が更に好ましい。20モル%未満では水溶性が不足し中和時に凝集し易い。共重合体の貯蔵安定性を高めるため、中和後のPHを6~8に設定するのが好ましい。

【0046】具体的な中和操作としては、前記重合によ

って得られた共重合体の有機溶媒溶液に、塩基性物質の水溶液を添加して中和する方法が簡便である。得られたカルボン酸塩含有共重合体の水溶液又は水分散液は、必要に応じて有機溶媒を減圧下で留去したり、水を加えることによって、好適な固形分濃度5～40重量%の重合体の水溶性又は水分散性が得られる。有機溶媒として、アルコール等の水溶性有機溶媒を使用する場合には、必ずしも有機溶媒を除去する必要はない。又、シリコン共重合体としては、水溶性の重合体が好ましい。

【0047】◎水性組成物

本発明の水性組成物は、前記(A)成分の重合体の水性分散体中に、シリコン共重合体が溶解又は分散したものである。重合体とシリコン共重合体の割合としては、重合体とシリコン共重合体の合計量を基準として、重合体が70～99重量部で、シリコン共重合体が30～1重量部であることが好ましく、より好ましくは、重合体が80～98重量部で、シリコン共重合体が20～2重量部である。重合体の割合が70重量部未満の場合は、塗膜硬度や耐候性が低下する場合があり、他方99重量部を越えると、耐水性等のシリコン共重合体に起因する特性が発現し難くなる場合がある。又、重合体及びシリコン共重合体の組成物中の含有割合としては、重合体とシリコン共重合体の合計量として、組成物中に20～70重量%であることが好ましい。

【0048】本発明の組成物の製造方法としては、

(A)成分の重合体とシリコン共重合体を、水性媒体の存在下に混合すれば良い。両成分の混合方法は特に限定されず、攪拌や振とう等の通常の方法で混合すれば良い。これらの中でも、重合体の水性分散体とシリコン共重合体の水溶液又は水性分散液とを混合することが、簡便であり好ましい。混合時期は、重合体の水性分散体の製造時(ブレエマルジョン調製時等)に、シリコン共重合体の水溶液又は水性分散体を添加しても良いし、重合体の水性分散体とシリコン共重合体の水溶液又は水性分散体を混合しても良い。又、混合後の貯蔵安定性を高める目的で、緩衝剤を添加してpHを調整することもできる。

【0049】本発明の組成物を下地材に塗工し、常温又は加熱下に水分を揮発させれば皮膜が得られる。主成分である(A)成分の重合体の融着・連続化と共に、

(A)が(メタ)アクリルシリコン共重合体である場合には、さらに当該共重合体中のアルコキシシリル基又はシラノール基の自己縮合反応により架橋・硬化する。この際シリコン共重合体は、融着の不完全な間隙を埋めることによって塗膜の均一性を向上させ、更に表面エネルギーの低いシリコン成分が皮膜表面を覆って耐水性等のシリコンに起因する機能を発現させる。又、

(A)成分が(メタ)アクリルシリコン共重合体である場合には、そのアルコキシシリル基又はシラノール基が

自己架橋したり、又はシリコン共重合体との架橋反応が進行し、界面接着性と耐久性が付与される。

【0050】(A)成分が(メタ)アクリルシリコン共重合体である場合、架橋反応は室温でも迅速に進むが、更に架橋を促進したい場合は、硬化触媒として、例えばイソプロピルトリイソステアロイルチタネート及びイソプロピルトリ(ジオクチルピロホスフェート)チタネート等の有機チタネート化合物、ジオクチル酸錫、ジブチル錫ジラウレート及びジブチル錫マレート等の有機錫化合物、並びにバタールエンスルホン酸等の有機酸触媒を使用しても良い。

【0051】◎その他の成分

本発明の水性組成物には、塗料、コーティング剤及び繊維・不織布用バインダー等の用途に常用される各種の添加剤、例えばクレー、タルク、炭酸カルシウム、チタンホワイト及びコロイダルシリカ等の充填剤、顔料、染料、成膜助剤、可塑剤、湿潤・分散・消泡等に用いられる各種界面活性剤、帯電防止剤、増粘剤、チクソトロピー性付与剤、凍結防止剤、各種架橋剤、防曇剤、滑剤、金属粉末、酸化防止剤、紫外線防止剤、抗菌剤、抗かび剤、粘着付与剤、並びに防錆剤等を必要に応じて適量添加することができる。

【0052】◎用途

本発明の組成物は、被覆材やバインダーとして好適であり、適用できる基材としては、ガラス、スレート、金属、木材及びプラスチック等が挙げられる。被覆材の用途をさらに具体的に示すと、土木・建築用塗料、耐酸性雨用塗料、防汚性塗料、落書き防止用塗料、潤滑コーティング剤、離型剤、無機建材用澆水剤、電気電子部品の防湿コーティング剤、磁気テープのバックコート剤等が挙げられる。これ以外の用途としては、シーリング剤、繊維処理剤、繊維・不織布用バインダー、インキ用バインダー及び粘着剤等が挙げられる。

【0053】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。尚、各例において、「部」は重量部を意味し、「%」は重量%を意味する。又、実施例で使用された界面活性剤の「アクアロンHS10」〔第一工業製薬(株)製〕は、上記式(6)で表された化合物において、nが10の化合物である。

【0054】○製造例1(アクリルシリコン共重合体の水性分散体の製造)

単量体、乳化剤、重合開始剤、pH緩衝剤及び水を、表1に示す配合量で混合し、ホモミキサーで乳化分散処理を施して、ブレエマルジョン(単量体エマルジョン)を調製した。単量体混合物の粒径は、およそ0.2μmであった。

【0055】

【表1】

	成 分	配合部
単量体	γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン	10
	メチルメタクリレート	35
	n-ブチルメタクリレート	20
	n-ブチルアクリレート	30
	ヒドロキシメチルメタクリレート	5
乳化剤	“アクアロンHS10”	2
開始剤	2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル	0.33
水性媒体	脱イオン水	60
pH緩衝剤	重曹	1

【0056】攪拌機、温度計及び冷却器を備えたフラスコに水性媒体として脱イオン水70部を仕込み、液温を85℃に昇温したのち、攪拌下で上記のブレエマルジョンを3時間かけて滴下した。滴下終了後内液を90℃に昇温し、更に1時間保持して重合を完了した。重合中に液分離及びブロッキングは起こらず、重合は安定に行われた。得られた樹脂分散体の平均粒径は0.18μmで、pHは8.4であり、固形分は44%であった。エマルジョン液中のエタノール含量は0.01%であり、加水分解率は2%以下であった。

【0057】○製造例2（水溶性シリコーン共重合体の製造）

攪拌機、還流冷却器、温度系及び窒素吹き込み管を有するガラスフラスコに、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン20部、アクリル酸10部、市販のシリコーンマクロモノマー〔東亜合成（株）製AK-32、末端基としてメタクリロイル基を有し、セグメントがジメチルシロキサンであるマクロモノマー、数平均分子量20,000〕20部、ポリエチレングリコールモノメタクリレート〔新中村化学工業（株）製NKエステルM-90G〕10部、シクロヘキシルメタクリレート20部、n-ブチルアクリレート20部、メルカプトプロピオン酸1.0部及びイソプロパノール130部を仕込み、75℃に昇温した。上記フラスコに、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）〔日本ヒドラ陣工業（株）製ABN-E〕1.5部をイソプロパノール20部に溶解した溶液を3時間かけて供給し、滴下終了後30分間75℃に保持した。その後更にABN-E 0.5部を追加して反応液を還流温度に維持した。4時間還流させて重合を完結させた。得られた中和前共重合体の数平均分子量は7,200であり、重量平均分子量は35,000であった。上記の中和前共重合体溶液に、25%アンモニア水7.0部と蒸留水350部の混

合液を入れて混合し、フラスコ内を減圧してイソプロパノール及び水の混合物約200部を留去し、シリコーン共重合体の半透明均一溶液を得た。溶液のPHは6.7であり、固形分は25%であった。

【0058】○実施例1～2及び比較例

製造例1で製造したアクリルシリコーン共重合体の水性分散体、製造例2で製造したシリコーン共重合体の水溶液及びトリプロピレングリコール-n-ブチルエーテル（以下TPNBという）を、表2に示す割合で混合し、水性組成物を製造した。得られた組成物を、バーコーターを用いてアロジン処理アルミニウム板上に膜厚約10ミクロンの塗膜を作成した。塗装板を130℃で20分加熱し、放冷して得られた硬化塗膜について、以下の評価を行った。それらの結果を表2に示す。

【0059】・鉛筆硬度：JIS K5400 8.

4. 2項に従い測定した。

・密着性：硬化塗膜をこばん目（10×10=100目）にカットし、セロテープにより剥離して評価した。塗膜が残った目数を表中に表示した。

・屈曲性：JIS K5400 8. 1項に準じ、心棒の直径10mmのものを使用して評価した。

・耐沸騰水性：塗装板を沸騰水に1時間浸漬後、硬化塗膜の光沢変化から判断し、次の3段階で評価した。

○：変化なし △：わずかに白化 ×：白化してしまう

・対水接触角：硬化塗膜と水との接触角を、ゴニオメーターで測定した。

・耐マジック汚染性：塗面に3色のマジックインキで書き、直後及び24時間後にティッシュペーパーで拭き取り色の残り具合から、次の3段階で評価した。

○：跡が全く残らない △：跡が僅かに残る ×：跡がほとんど残る

【0060】

【表2】

		実施例1	実施例2	比較例1
組 成	アクリルシコン共重合体	100	100	100
	シリコン 共重合体	2.5	5	なし
	T P N B	10	10	10
	水+その他	134.5	142	127
評 価	鉛筆硬度	F~H	H	F
	密着性(目)	100	100	65
	屈曲性	微かなヒビ	微かなヒビ	完全剥離
	耐沸騰水性	△	○	×
	対水接触角(°)	84	89	74
	耐マジック汚染性 (黒/青/赤) 直後 24時間後	○/○/△ ○/△/△	○/○/○ ○/○/△	×/×/× ×/×/×

※組成の数字は部を意味する。

【0061】

【発明の効果】本発明の水性組成物は、塗膜が耐水性、撥水性、耐汚染性、屈曲性及び基材に対する密着性に優れたものであり、特に(A)成分が(メタ)アクリルシ*

* リコン共重合体の水性分散体である場合には、さらに塗膜の硬度にも優れる。従って、本発明の組成物は、塗料、コーティング剤及び繊維・不織布用バインダー等といった幅広い用途に適用でき、工業的な価値は大きい。

フロントページの続き

(72)発明者 山村 武尚

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1東亜
合成株式会社名古屋総合研究所内